

10/539283

JC17 Rec'd PCT/PTO 16 JUN 2005

WO0198831

Publication Title:

RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION FOR BLACK RESIST

Abstract:

A radiation-sensitive composition for black resists which comprises (A) a colorant comprising a black pigment, (B) an alkali-soluble resin, (C) a polyfunctional monomer, and (D) a photopolymerization initiator, wherein the colorant (A) has been dispersed with the aid of a dispersant comprising a compound having a urethane bond.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Stroke of Color, Inc.

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 12 月 27 日 (27.12.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/98831 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G03F 7/004, 子 (ASAI, Satoko); 〒104-0045 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP).
G02B 5/20, 5/00, C09B 67/20
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04060
- (22) 国際出願日: 2000 年 6 月 21 日 (21.06.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: ジェイエスアール株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地二丁目11番24号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者: 阿部 慈 (ABE, Shigeru). 宮路正昭 (MIYAJI, Masaaki). 吉田光一郎 (YOSHIDA, Koichiro). 浅井知 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (74) 代理人: 弁理士 大島正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): SG.

(54) Title: RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION FOR BLACK RESIST

(54) 発明の名称: ブラックレジスト用感放射線性組成物

(57) Abstract: A radiation-sensitive composition for black resists which comprises (A) a colorant comprising a black pigment, (B) an alkali-soluble resin, (C) a polyfunctional monomer, and (D) a photopolymerization initiator, wherein the colorant (A) has been dispersed with the aid of a dispersant comprising a compound having a urethane bond.

(57) 要約:

(A) 黒色顔料を含む着色剤、(B) アルカリ可溶性樹脂、(C) 多官能性モノマーおよび (D) 光重合開始剤を含有するブラックレジスト用感放射線性組成物であって、(A) 着色剤がウレタン結合を有する化合物を含む分散剤により分散されているブラックレジスト用感放射線性組成物。

WO 01/98831 A1

明 細 書

ブラックレジスト用感放射線性組成物

5 発明の詳細な説明

発明の属する技術分野

本発明は、カラー液晶表示装置等に用いるカラーフィルタのブラックマトリックスおよび／またはスペーサーに好適なブラックレジスト用感放射線性組成物に関する。

10 従来の技術

従来、黒色感放射線性組成物を用いてカラーフィルタ用のブラックマトリックスやスペーサーを製造するに当たっては、基板上に、黒色の着色剤が分散された感放射線性組成物を塗布し、乾燥したのち、得られた塗膜にフォトマスクを介して放射線を照射（以下、「露光」という。）し、現像することにより、所望のパターンを形成している。

しかしながら、このような黒色感放射線性組成物では、ブラックマトリックスやスペーサーの遮光性を十分高めるために、黒色の着色剤を相当量使用する必要があり、露光された放射線が着色剤により吸収されるために、塗膜中の放射線の有効強度が、塗膜の表面から底部（即ち、基板表面近傍）に向かって次第に小さくなる現象が必然的に生じ、その結果塗膜内部における硬化反応も表面から底部に向かって次第に不十分となりやすく、その結果、形成されたパターンの基板への密着性が低下して、現像後のパターンに剥がれ、欠落、欠損等が生じたり、また現像後に加熱処理されたパターンの塗膜物性にも劣ったりする問題があった。

しかも、従来の黒色感放射線性組成物では、未露光部の基板上に残渣や地汚れを生じ易いという問題もあった。さらに、得られたカラーフィルタを表示パネルに組み立てたとき、焼き付き等の表示不良が起こりやすいという問題があった。

発明が解決しようとする課題

本発明の課題は、特に表示パネルに組み立てとき、焼き付き等の表示不良を生

じることがなく、しかも高い膜硬度を有し、パターン表面の平滑性に優れるとともに、未露光部の基板上に残渣や地汚れを生じ難く、かつ現像時のパターンの基板への密着性に優れたブラックレジスト用感放射線性組成物を提供することにある。

5 課題を解決するための手段

本発明は、第一に、

(A) 黒色顔料を含む着色剤、(B) アルカリ可溶性樹脂、(C) 多官能性モノマーおよび(D) 光重合開始剤を含有するブラックレジスト用感放射線性組成物であって、(A) 着色剤がウレタン結合を有する化合物を含む分散剤により分散

10 されていることを特徴とするブラックレジスト用感放射線性組成物（以下、「第1発明」ともいう。）、

からなる。

本発明は、第二に、

分散剤であるウレタン結合を有する化合物が、150℃以上の温度で30分以上

15 熱処理したとき極性溶剤に不溶となる化合物からなることを特徴とする第1発明のブラックレジスト用感放射線性組成物（以下、「第2発明」ともいう。）、

からなる。

本発明は、第三に、

分散剤であるウレタン結合を有する化合物が、酸価が5～25mgKOH/gでアミン

20 価が0mgKOH/gである化合物からなることを特徴とする第1発明または第2発明のブラックレジスト用感放射線性組成物（以下、「第3発明」ともいう。）、

からなる。

本発明は、第四に、

分散剤であるウレタン結合を有する化合物が、アミン価が5～25mgKOH/gで酸価が0mgKOH/gである化合物からなることを特徴とする第1発明または第2発明のブラックレジスト用感放射線性組成物（以下、「第4発明」ともいう。）、

からなる。

本発明は、第五に、
分散剤であるウレタン結合を有する化合物が、電圧保持率が80%以上の化合物
からなることを特徴とする第1発明、第2発明、第3発明または第4発明のブラ
5 ックレジスト用感放射線性組成物（以下、「第5発明」ともいう。）、
からなる。

本発明は、第六に、
（A）着色剤が、C. I. ピグメントレッド177とC. I. ピグメントブルー15：
4および／またはC. I. ピグメントブルー15：6を含むことを特徴とする第
10 1発明、第2発明、第3発明、第4発明または第5発明のブラックレジスト用感
放射線性組成物（以下、「第6発明」ともいう。）、
からなる。

本発明でいう「放射線」とは、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等
を含むものを意味する。

15 以下、本発明について詳細に説明する。

（A）着色剤

本発明における着色剤は、黒色顔料を含む着色剤からなるものである。

前記黒色顔料は、カラーフィルタの用途に応じて適宜選定することができ、無
機顔料でも有機顔料でもよく、また1種類の顔料でも2種類以上の顔料を混合し
20 たものでもよいが、本発明における黒色顔料としては、発色性が高く、かつ耐熱
性の高い顔料、特に耐熱分解性の高い顔料が好ましく、特にカーボンブラックお
よび／または2種以上の有機顔料の組み合わせが好ましい。

本発明に使用されるカーボンブラックとしては、例えば、SAF、SAF-H
S、ISAF、ISAF-LS、ISAF-HS、HAF、HAF-LS、HA
25 F-HS、NAF、FEF、FEF-HS、SRF、SRF-LM、SRF-L
S、GPF、ECF、N-339、N-351等のファーネスブラック；FT、
MT等のサーマルブラック；アセチレンブラック等を挙げることができる。

これらのカーボンブラックは、単独でまたは2種以上を混合して使用すること

ができる。

また、本発明に使用されるカーボンブラック以外の黒色の無機顔料としては、例えば、チタンブラック、Cu-Fe-Mn系酸化物、合成鉄黒等の金属酸化物等を挙げることができる。

- 5 これらの無機顔料は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

さらに、本発明に使用される有機顔料としては、例えば、カラーインデックス(C. I. ; The Society of Dyers and Colourists 社発行) においてピグメント (Pigment) に分類されている化合物、具体的には、下記のようなカラーインデックス(C. I.) 番号が付されているものを挙げることができる。

- 10 C. I. ピグメントエロー12、C. I. ピグメントエロー13、C. I. ピグメントエロー14、C. I. ピグメントエロー17、C. I. ピグメントエロー20、C. I. ピグメントエロー24、C. I. ピグメントエロー31、C. I. ピグメントエロー55、C. I. ピグメントエロー83、C. I. ピグメントエロー93、C. I. ピグメントエロー109、C. I. ピグメントエロー110、C. I. ピグメントエロー138、C. I. ピグメントエロー139、C. I. ピグメントエロー150、C. I. ピグメントエロー153、C. I. ピグメントエロー154、C. I. ピグメントエロー155、C. I. ピグメントエロー166、C. I. ピグメントエロー168；
15 C. I. ピグメントオレンジ36、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントオレンジ51、C. I. ピグメントオレンジ61、C. I. ピグメントオレンジ
20 71；
C. I. ピグメントレッド9、C. I. ピグメントレッド97、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド149、
C. I. ピグメントレッド168、C. I. ピグメントレッド176、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド180、C. I. ピグメントレッド2
25 09、C. I. ピグメントレッド215、C. I. ピグメントレッド224、C. I. ピグメントレッド242、C. I. ピグメントレッド254；
C. I. ピグメントバイオレット19、ピグメントバイオレット23、ピグメントバイオレット29；

C. I. ピグメントブルー 15、C. I. ピグメントブルー 60、C. I. ピグメントブルー 15 : 3、C. I. ピグメントブルー 15 : 4、C. I. ピグメントブルー 15 : 6、

C. I. ピグメントグリーン 7、C. I. ピグメントグリーン 36 ;

5 C. I. ピグメントブラウン 23、C. I. ピグメントブラウン 25 ;

C. I. ピグメントブラック 1、ピグメントブラック 7。

これらの有機顔料は、ブラックレジストとしての所望の色相が得られるように適宜選定して使用することができる。

本発明において、特に好ましい有機顔料は、C. I. ピグメントレッド 177 と

10 C. I. ピグメントブルー 15 : 4 および／または C. I. ピグメントブルー 15 : 6 との混合物である。

また、本発明における着色剤には、必要に応じて体質顔料を添加してもよい。このような体質顔料としては、例えば、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、塩基性炭酸マグネシウム、アルミナ白、グロス白、サタン白、

15 ハイドロタルサイト等を挙げることができる。

これらの体質顔料は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

体質顔料の使用量は、黒色顔料 100 重量部に対して、通常、0～100 重量部、好ましくは5～50 重量部、さらに好ましくは10～40 重量部である。

本発明において、前記黒色顔料および体質顔料は、場合により、それらの表面

20 をポリマーで改質して使用することができる。

－ウレタン系分散剤－

本発明における着色剤は、ウレタン結合を有する化合物（以下、「ウレタン系分散剤」という。）を含む分散剤により分散されている。

ウレタン結合は、一般に、式 $R-NH-COO-R'$ （但し、R および R' は
25 脂肪族、脂環族または芳香族の1価または多価の有機基であり、その多価の有機基はさらにウレタン結合を有する基あるいは他の基に結合している。）で表され、ウレタン系分散剤中の親油性基および／または親水性基に存在することができ、またウレタン系分散剤の主鎖および／または側鎖に存在することができ、さらに

ウレタン系分散剤中に1個以上存在することができる。ウレタン結合がウレタン系分散剤中に2個以上存在するとき、各ウレタン結合は同一でも異なってもよい。

このようなウレタン系分散剤は、例えば、カチオン系、アニオン系、ノニオン系あるいは両性であることができ、またシリコン系、フッ素系等の構造をとる

5 こともできる。

ウレタン系分散剤は、熱処理による不溶化の有無、酸価、アミン価および電圧保持率の何れか1つ以上の性状により特徴づけることができる。

ウレタン系分散剤としては、150℃以上、好ましくは150～250℃で、30分以上、好ましくは30～90分間、熱処理したとき、極性溶剤、例えば、
10 N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン等に不溶となるものが望ましい。

また、ウレタン系分散剤としては、酸価が5～25mg KOH/g、好ましくは8～20mg KOH/gでアミン価が0mg KOH/g、あるいはアミン価が5～25mg KOH/g、好ましくは8～20mg KOH/gで酸価が0mg K
15 OH/gであるものが望ましい。

また、ウレタン系分散剤としては、電圧保持率が80%以上、好ましくは85%以上であるものが望ましい。この場合の電圧保持率は、本発明における感放射線性組成物から着色剤を除いた各成分の混合物にウレタン系分散剤を1重量%溶解した溶液を、表面に酸化インジウム(ITO)膜を形成した基板に塗布して乾燥塗膜を形成し、放射線を照射したのち、200～250℃程度の温度でポスト
20 バークを行なって得た基板を用いて組み立てた液晶セルについて、保持時間16.7ミリ秒の条件で測定される。

このようなウレタン系分散剤としては、例えば、ジイソシアナート類および／またはトリイソシアナート類と片末端に水酸基を有するポリエステル類および／
25 または両末端に水酸基を有するポリエステル類との反応生成物を挙げることができる。

前記ジイソシアナート類としては、例えば、ベンゼン-1,3-ジイソシアナート、ベンゼン-1,4-ジイソシアナート等のベンゼンジイソシアナート類；トル

- エン-2,4-ジイソシアナート、トルエン-2,5-ジイソシアナート、トルエン-2,6-ジイソシアナート、トルエン-3,5-ジイソシアナート等のトルエンジイソシアナート類；1,2-キシレン-3,5-ジイソシアナート、1,2-キシレン-3,6-ジイソシアナート、1,2-キシレン-4,6-ジイソシアナート、
- 5 1,3-キシレン-2,4-ジイソシアナート、1,3-キシレン-2,5-ジイソシアナート、1,3-キシレン-2,6-ジイソシアナート、1,3-キシレン-4,6-ジイソシアナート、1,4-キシレン-2,5-ジイソシアナート、1,4-キシレン-2,6-ジイソシアナート等のキシレンジイソシアナート類等の芳香族ジイソシアナート類を挙げることができ、また前記トリイソシアナート類として
- 10 は、例えば、ベンゼン-1,2,4-トリイソシアナート、ベンゼン-1,2,5-トリイソシアナート、ベンゼン-1,3,5-トリイソシアナート等のベンゼントリイソシアナート類；トルエン-2,3,5-トリイソシアナート、トルエン-2,3,6-トリイソシアナート、トルエン-2,4,5-トリイソシアナート、トルエン-2,4,6-トリイソシアナート、トルエン-3,4,6-トリイソシアナート、
- 15 トルエン-3,5,6-トリイソシアナート等のトルエントリイソシアナート類、1,2-キシレン-3,4,6-トリイソシアナート、1,2-キシレン-3,5,6-トリイソシアナート、1,3-キシレン-2,4,5-トリイソシアナート、1,3-キシレン-2,4,6-トリイソシアナート、1,3-キシレン-3,4,5-トリイソシアナート、1,4-キシレン-2,3,5-トリイソシアナート、1,4-キシレン-2,3,6-トリイソシアナート等のキシレントリイソシアナート類等の芳香族トリイソシアナート類を挙げることができる。
- 20

これらのジイソシアナート類およびトリイソシアナート類は、それぞれ単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

- さらに、前記片末端に水酸基を有するポリエステル類または両末端に水酸基を
- 25 有するポリエステル類としては、例えば、片末端または両末端に水酸基を有するポリカプロラクトン、片末端または両末端に水酸基を有するポリバレロラクトン、片末端または両末端に水酸基を有するポリプロピオラクトン等の片末端または両末端に水酸基を有するポリラクトン類；片末端または両末端に水酸基を有するポ

リエチレンテレフタレート、片末端または両末端に水酸基を有するポリブチレンテレフタレート等の片末端または両末端に水酸基を有する重縮合系ポリエステル類等を挙げることができる。

これらの片末端に水酸基を有するポリエステル類および両末端に水酸基を有する
5 ポリエステル類は、それぞれ単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明におけるウレタン系分散剤としては、芳香族ジイソシアナート類と片末端に水酸基を有するポリラクトン類および／または両末端に水酸基を有するポリラクトン類との反応生成物が好ましく、特にトルエンジイソシアナート類と片末端に水酸基を有するポリカプロラクトンおよび／または両末端に水酸基を有するポリカプロラクトンとの反応生成物が好ましい。

前記特性の少なくとも1つを有するウレタン系分散剤の具体例としては、商品名で、例えば、E F K A-46、同47（エフカーケミカルズビービー（E F K A）社製）、D i s p e r b y k（ビッケミー（B Y K）社製）、ディスパロン（楠本化成（株）製）等を挙げることができる。

本発明におけるウレタン系分散剤のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定したポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Mw」という。）は、通常、5,000～50,000、好ましくは7,000～20,000である。

20 本発明において、ウレタン系分散剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

ウレタン系分散剤の使用量は、着色剤中の顔料１００重量部に対して、通常、０．５～１００重量部、好ましくは１～７０重量部、さらに好ましくは１０～５０重量部である。この場合、ウレタン系分散剤の使用量が０．５未満では、顔料分
25 散液の安定性が低下したりする傾向があり、一方１００重量部を超えると、着色レジストとしての現像性等の性能が損なわれるおそれがある。

また、本発明においては、分散助剤をウレタン系分散剤と併用することもできる。

前記分散助剤としては、例えば、銅フタロシアニンスルホン酸化合物等を挙げることができる。

前記銅フタロシアニンスルホン酸化合物の具体例としては、銅フタロシアニンスルホン酸、銅フタロシアニンスルホン酸アンモニウム、銅フタロシアニンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、銅フタロシアニンスルホン酸テトラエチルアンモニウム、銅フタロシアニンスルホン酸テトラ-*n*-プロピルアンモニウム、銅フタロシアニンスルホン酸テトラ-*i*-プロピルアンモニウム、銅フタロシアニンスルホン酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム等を挙げることができる。

これらの銅フタロシアニンスルホン酸化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

分散助剤の使用量は、着色剤中の顔料100重量部に対して、通常、20重量部以下、好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。

(B) アルカリ可溶性樹脂

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂としては、(A) 着色剤に対してバインダーとして作用し、かつブラックマトリックスおよびスペーサーを製造する際に用いられる現像液、特に好ましくはアルカリ現像液に可溶性である限り、適宜の樹脂を使用することができる。

本発明における好ましいアルカリ可溶性樹脂は、カルボキシル基を有する樹脂であり、特に、1個以上のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和モノマー（以下、単に「カルボキシル基含有不飽和モノマー」という。）と他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー（以下、単に「他の不飽和モノマー」という。）との共重合体（以下、単に「カルボキシル基含有共重合体」という。）が好ましい。

カルボキシル基含有不飽和モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 α -クロルアクリル酸、けい皮酸等の不飽和モノカルボン酸類；

マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和ジカルボン酸（無水物）類；
3価以上の不飽和多価カルボン酸（無水物）類；

こはく酸モノ（２－アクリロイロキシエチル）、こはく酸モノ（２－メタクリロイロキシエチル）、フタル酸モノ（２－アクリロイロキシエチル）、フタル酸モノ（２－メタクリロイロキシエチル）等の非重合性ジカルボン酸のモノ（２－アクリロイロキシエチル）エステルまたはモノ（２－アクリロイロキシエチル）エ

5 ステル類；

ω －カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート、 ω －カルボキシポリカプロラクトンモノメタクリレート

等を挙げることができる。

これらのカルボキシル基含有不飽和モノマーは、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

また、他の不飽和モノマーとしては、例えば、

スチレン、 α －メチルスチレン、*o*－ビニルトルエン、*m*－ビニルトルエン、*p*－ビニルトルエン、*p*－クロルスチレン、*o*－メトキシスチレン、*m*－メトキシスチレン、*p*－メトキシスチレン、インデン、*p*－ビニルベンジルメチルエーテル、*p*－ビニルベンジルグリシジルエーテル等の芳香族ビニル化合物；

15 メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、*n*－プロピルアクリレート、*n*－プロピルメタクリレート、*i*－プロピルアクリレート、*i*－プロピルメタクリレート、*n*－ブチルアクリレート、*n*－ブチルメタクリレート、*i*－ブチルアクリレート、*i*－ブチルメタクリレート、*sec*－ブチルアクリレート、*sec*－ブチルメタクリレート、*t*－ブチルアクリレート、*t*－ブチルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、
20 ２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、３－ヒドロキシプロピルアクリレート、３－ヒドロキシプロピルメタクリレート、２－ヒドロキシブチルアクリレート、
25 ２－ヒドロキシブチルメタクリレート、３－ヒドロキシブチルアクリレート、３－ヒドロキシブチルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレート、４－ヒドロキシブチルメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルアクリレート、フェ

ニルメタクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルメ
タクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレ
ングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、
メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、メトキシジプロピレングリコ
5 ールアクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、グリセリ
ンモノアクリレート、グリセリンモノメタクリレート等の不飽和カルボン酸エス
テル類；

2-アミノエチルアクリレート、2-アミノエチルメタクリレート、2-ジメチ
ルアミノエチルアクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-
10 アミノプロピルアクリレート、2-アミノプロピルメタクリレート、2-ジメチ
ルアミノプロピルアクリレート、2-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、
3-アミノプロピルアクリレート、3-アミノプロピルメタクリレート、3-ジ
メチルアミノプロピルアクリレート、3-ジメチルアミノプロピルメタクリレー
ト等の不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル類；

15 グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等の不飽和カルボン酸グリ
シジルエステル類；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸
ビニルエステル類；

20 ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メ
タクリルグリシジルエーテル等の不飽和エーテル類；

アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、シアン
化ビニリデン等のシアン化ビニル化合物；

アクリルアミド、メタクリルアミド、 α -クロロアクリルアミド、N-(2-ヒ
ドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルア
25 ミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等の不
飽和アミド類；N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-
o-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-m-ヒドロキシフェニルマレイミド、
N-p-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-o-メチルフェニルマレイミド、

N-*m*-メチルフェニルマレイミド、N-*p*-メチルフェニルマレイミド、N-*o*-メトキシフェニルマレイミド、N-*m*-メトキシフェニルマレイミド、N-*p*-メトキシフェニルマレイミド等のN-置換マレイミド類；

1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の脂肪族共役ジエン類；

- 5 ポリスチレン、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリ-*n*-ブチルアクリレート、ポリ-*n*-ブチルメタクリレート、ポリシロキサン等の重合体分子鎖末端にモノアクリロイル基あるいはモノメタクリロイル基を有するマクロモノマー類

等を挙げることができる。

- 10 これらの他の不飽和モノマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

カルボキシル基含有共重合体としては、特に、=アクリル酸および/またはメタクリル酸を必須成分とし、場合により、こはく酸モノ（2-アクリロイロキシエチル）および/またはこはく酸モノ（2-メタクリロイロキシエチル）を含有

- 15 するカルボキシル基含有不飽和モノマーと、=スチレン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、グリセリンモノアクリレート、グリセリンモノメタクリレート、N-フェニルマレイミド、ポリスチレンマクロモノマーおよびポリメチルメタクリレートマクロモノマーの群から選ばれる少なくとも1種との共重合体（以下、「カルボキシル基含有共重合体（I）」という。）が好ましい。

カルボキシル基含有共重合体（I）の具体例としては、

（メタ）アクリル酸/ベンジル（メタ）アクリレート共重合体、

- 25 （メタ）アクリル酸/スチレン/メチル（メタ）アクリレート共重合体、

（メタ）アクリル酸/スチレン/ベンジル（メタ）アクリレート共重合体、

（メタ）アクリル酸/メチル（メタ）アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、

(メタ) アクリル酸／メチル (メタ) アクリレート／ポリメチルメタクリレート
マクロモノマー共重合体、

(メタ) アクリル酸／ベンジル (メタ) アクリレート／ポリスチレンマクロモノ
マー共重合体、

- 5 (メタ) アクリル酸／ベンジル (メタ) アクリレート／ポリメチルメタクリレ
ートマクロモノマー共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ)
アクリレート共重合体、

- (メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／フェニル (メタ)
10 アクリレート共重合体

あるいは

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／N-フェニルマ
レイミド共重合体

からなる二元ないし三元共重合体 (以下、「カルボキシル基含有共重合体 (I a

- 15) 」という。) ;

(メタ) アクリル酸／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／ベンジル (メ
タ) アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、

(メタ) アクリル酸／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／ベンジル (メ
タ) アクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、

- 20 (メタ) アクリル酸／スチレン／ベンジル (メタ) アクリレート／N-フェニル
マレイミド共重合体、

(メタ) アクリル酸／スチレン／フェニル (メタ) アクリレート／N-フェニル
マレイミド共重合体、

- (メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／スチレン／ベンジ
25 ル (メタ) アクリレート共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／スチレン／フェニ
ル (メタ) アクリレート共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／スチレン／N-フ

エニルマレイミド共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／メチル (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／メチル (メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／メチル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ)

アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート共重合体、

(メタ) アクリル酸／こはく酸モノ〔2-(メタ) アクリロイロキシエチル〕／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、

(メタ) アクリル酸／こはく酸モノ〔2-(メタ) アクリロイロキシエチル〕／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／フェニル (メタ)

アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、

(メタ) アクリル酸／こはく酸モノ [2-(メタ) アクリロイロキシエチル] /

- 5 グリセリンモノ (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド／ポリスチレンマクロモノマー共重合体

あるいは

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイ

- 10 イミド／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体

からなる四元共重合体 (以下、「カルボキシル基含有共重合体 (I b)」という。) ;

(メタ) アクリル酸／スチレン／ベンジル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、

- 15 (メタ) アクリル酸／スチレン／ベンジル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、

(メタ) アクリル酸／スチレン／フェニル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、

(メタ) アクリル酸／スチレン／フェニル (メタ) アクリレート／N-フェニル

- 20 マレイミド／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／スチレン／メチル

(メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／スチレン／メチル

(メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート共重合体、

- 25 (メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／スチレン／メチル

(メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／スチレン／2-ヒ

ドロキシエチル (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート共重合体、

- (メタ) アクリル酸/グリセリンモノ (メタ) アクリレート/スチレン/2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート/フェニル (メタ) アクリレート共重合体、
(メタ) アクリル酸/グリセリンモノ (メタ) アクリレート/スチレン/2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート/N-フェニルマレイミド共重合体、
- 5 (メタ) アクリル酸/グリセリンモノ (メタ) アクリレート/スチレン/ベンジル (メタ) アクリレート/フェニル (メタ) アクリレート共重合体、
(メタ) アクリル酸/こはく酸モノ [2-(メタ) アクリロイロキシエチル] /グリセリンモノ (メタ) アクリレート/スチレン/ベンジル (メタ) アクリレート共重合体、
- 10 (メタ) アクリル酸/グリセリンモノ (メタ) アクリレート/スチレン/ベンジル (メタ) アクリレート/N-フェニルマレイミド共重合体、
(メタ) アクリル酸/グリセリンモノ (メタ) アクリレート/スチレン/ベンジル (メタ) アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、
(メタ) アクリル酸/グリセリンモノ (メタ) アクリレート/スチレン/ベンジル (メタ) アクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、
- 15 (メタ) アクリル酸/こはく酸モノ [2-(メタ) アクリロイロキシエチル] /グリセリンモノ (メタ) アクリレート/スチレン/フェニル (メタ) アクリレート共重合体、
(メタ) アクリル酸/グリセリンモノ (メタ) アクリレート/スチレン/フェニル (メタ) アクリレート/N-フェニルマレイミド共重合体、
- 20 (メタ) アクリル酸/グリセリンモノ (メタ) アクリレート/スチレン/フェニル (メタ) アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、
(メタ) アクリル酸/グリセリンモノ (メタ) アクリレート/スチレン/フェニル (メタ) アクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、
- 25 (メタ) アクリル酸/こはく酸モノ [2-(メタ) アクリロイロキシエチル] /グリセリンモノ (メタ) アクリレート/スチレン/N-フェニルマレイミド共重合体、
(メタ) アクリル酸/グリセリンモノ (メタ) アクリレート/スチレン/N-フ

エニルマレイミド/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、

(メタ) アクリル酸/グリセリンモノ (メタ) アクリレート/スチレン/N-フェニルマレイミド/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、

- (メタ) アクリル酸/グリセリンモノ (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート/ベンジル (メタ) アクリレート共重合体、
- 5

(メタ) アクリル酸/グリセリンモノ (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート/フェニル (メタ) アクリレート共重合体、

- 10 (メタ) アクリル酸/グリセリンモノ (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート/N-フェニルマレイミド共重合体、

(メタ) アクリル酸/グリセリンモノ (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/ベンジル (メタ) アクリレート/フェニル (メタ) アクリレート共

- 15 重合体、

(メタ) アクリル酸/こはく酸モノ [2- (メタ) アクリロイロキシエチル] /グリセリンモノ (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/ベンジル (メタ) アクリレート共重合体、

- (メタ) アクリル酸/グリセリンモノ (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/ベンジル (メタ) アクリレート/N-フェニルマレイミド共重合体、
- 20

(メタ) アクリル酸/グリセリンモノ (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/ベンジル (メタ) アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、

- (メタ) アクリル酸/グリセリンモノ (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/ベンジル (メタ) アクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、
- 25

(メタ) アクリル酸/こはく酸モノ [2- (メタ) アクリロイロキシエチル] /グリセリンモノ (メタ) アクリレート/メチル (メタ) アクリレート/フェニル

(メタ) アクリレート共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／メチル (メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／メチル (メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／メチル (メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、

10 (メタ) アクリル酸／こはく酸モノ〔2-(メタ) アクリロイロキシエチル〕／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／メチル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／メチル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、

15 (メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／メチル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート／フェニル (メタ)

20 アクリレート共重合体、

(メタ) アクリル酸／こはく酸モノ〔2-(メタ) アクリロイロキシエチル〕／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体、

25 (メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート／ポリスチレンマク

ロモノマー共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、

- 5 (メタ) アクリル酸／こはく酸モノ〔2-(メタ) アクリロイロキシエチル〕／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体、

- 10

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、

- 15 (メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、

(メタ) アクリル酸／こはく酸モノ〔2-(メタ) アクリロイロキシエチル〕／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体、

- 20 (メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、

- 25

(メタ) アクリル酸／こはく酸モノ〔2-(メタ) アクリロイロキシエチル〕／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート共重合体、

(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体、

- (メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、
- 5 (メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、

- (メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、
- 10 (メタ) アクリル酸／こはく酸モノ〔2-(メタ) アクリロイロキシエチル〕／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体、

- (メタ) アクリル酸／こはく酸モノ〔2-(メタ) アクリロイロキシエチル〕／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、
- 15 (メタ) アクリル酸／こはく酸モノ〔2-(メタ) アクリロイロキシエチル〕／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、

- (メタ) アクリル酸／こはく酸モノ〔2-(メタ) アクリロイロキシエチル〕／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、
- (メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、
- 20 (メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、

- (メタ) アクリル酸／こはく酸モノ〔2-(メタ) アクリロイロキシエチル〕／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体、
- 25 (メタ) アクリル酸／こはく酸モノ〔2-(メタ) アクリロイロキシエチル〕／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート／ポリス

チレンマクロモノマー共重合体、

(メタ) アクリル酸／こはく酸モノ〔2-(メタ) アクリロイロキシエチル〕／
グリセリンモノ (メタ) アクリレート／フェニル (メタ) アクリレート／ポリメ
チルメタクリレートマクロモノマー共重合体、

- 5 (メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／フェニル (メタ)
アクリレート／N-フェニルマレイミド／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、
(メタ) アクリル酸／グリセリンモノ (メタ) アクリレート／フェニル (メタ)
アクリレート／N-フェニルマレイミド／ポリメチルメタクリレートマクロモノ
マー共重合体、

- 10 (メタ) アクリル酸／こはく酸モノ〔2-(メタ) アクリロイロキシエチル〕／
グリセリンモノ (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド／ポリスチレン
マクロモノマー共重合体

あるいは

- (メタ) アクリル酸／こはく酸モノ〔2-(メタ) アクリロイロキシエチル〕／
15 グリセリンモノ (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド／ポリメチルメ
タクリレートマクロモノマー共重合体、

(メタ) アクリル酸／こはく酸モノ〔2-(メタ) アクリロイロキシエチル〕／
スチレン／ベンジル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体
からなる五元共重合体（以下、「カルボキシル基含有共重合体 (I c)」という。

- 20) ;

(メタ) アクリル酸／スチレン／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／
ベンジル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド／ポリスチレンマクロ
モノマー共重合体、

- (メタ) アクリル酸／スチレン／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／
25 ベンジル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド／ポリメチルメタクリ
レートマクロモノマー共重合体、

(メタ) アクリル酸／スチレン／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／
フェニル (メタ) アクリレート／N-フェニルマレイミド／ポリスチレンマクロ

モノマー共重合体

あるいは

(メタ) アクリル酸/スチレン/2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート/
フェニル (メタ) アクリレート/N-フェニルマレイミド/ポリメチルメタクリ

5 レートマクロモノマー共重合体

からなる六元共重合体 (以下、「カルボキシル基含有共重合体 (I d)」という。
)

等を挙げることができる。

- カルボキシル基含有共重合体におけるカルボキシル基含有不飽和モノマーの共
10 重合割合は、通常、5～50重量%、好ましくは10～40重量%である。この
場合、カルボキシル基含有不飽和モノマーの共重合割合が5重量%未満では、得
られる感放射線性組成物のアルカリ現像液に対する溶解性が低下する傾向があり、
一方50重量%を超えると、アルカリ現像液による現像時に、形成されたパター
ンの基板からの脱落やパターン表面の膜荒れを来たしやすくなる傾向がある。

- 15 本発明におけるアルカリ可溶性樹脂のMwは、好ましくは1,000～1,000,
000、さらに好ましくは5,000～100,000である。

本発明において、アルカリ可溶性樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使
用することができる。

- 本発明におけるアルカリ可溶性樹脂の使用量は、(A)着色剤中の顔料100
20 重量部に対して、通常、10～1000重量部、好ましくは20～500重量部
である。この場合、アルカリ可溶性樹脂の使用量が10重量部未満では、例えば、
アルカリ現像性が低下したり、パターンが形成される部分以外の領域での地汚れ
や膜残りが発生するおそれがあり、一方1000重量部を超えると、相対的に着
色剤濃度が低下するため、薄膜として目的とする色濃度を達成することが困難と
25 なる場合がある。

(C) 多官能性モノマー

本発明における多官能性モノマーとしては、例えば、
エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルキレングリコールのジアク

- リレートまたはジメタクリレート類；
- ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールのジアクリレートまたはジメタクリレート類；
- グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリス
- 5 リトール等の3価以上の多価アルコールのポリアクリレートまたはポリメタクリレート類やそれらのジカルボン酸変性物；
- ポリエステル、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂、シリコーン樹脂、スピラン樹脂等のオリゴアクリレートまたはオリゴメタクリレート類；
- 両末端ヒドロキシポリ-1,3-ブタジエン、両末端ヒドロキシポリイソプレン、
- 10 両末端ヒドロキシポリカプロラクトン等の両末端ヒドロキシ化重合体のジアクリレートまたはジメタクリレート類；
- トリス（2-アクリロイルオキシエチル）フォスフェート、トリス（2-メタクリロイルオキシエチル）フォスフェート
- 等を挙げることができる。
- 15 これらの多官能性モノマーのうち、3価以上の多価アルコールのポリアクリレートまたはポリメタクリレート類やそれらのジカルボン酸変性物が好ましく、具体的には、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートのこはく酸
- 20 変性物、ペンタエリスリトールトリメタクリレートのこはく酸変性物、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート等が好ましく、特にトリメチロールプロパントリア
- 25 クリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが、パターン強度が高く、パターン表面の平滑性に優れ、かつパターンが形成される部分以外の領域での地汚れ、膜残り等を発生し難い点で好ましい。

前記多官能性モノマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明における多官能性モノマーの使用量は、(B)アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、通常、5～500重量部、好ましくは20～300重量部である。この場合、多官能性モノマーの使用量が5重量部未満では、パターン強度やパターン表面の平滑性が低下する傾向があり、一方500重量部を超えると、例えば、アルカリ現像性が低下したり、パターンが形成される部分以外の領域での地汚れや膜残りが発生しやすくなる傾向がある。

また、本発明においては、前記多官能性モノマーの一部を単官能性モノマーで置き換えることもできる。

このような単官能性モノマーとしては、例えば、(B)アルカリ可溶性樹脂を構成するカルボキシル基含有不飽和モノマーあるいは他の不飽和モノマーや、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレートのほか、市販品としてM-5300（商品名、東亜合成化学工業（株）製）等を挙げることができる。

これらの単官能性モノマーのうち、こはく酸モノ（2-アクリロイロキシエチル）、こはく酸モノ（2-メタクリロイロキシエチル）、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート（M-5300）、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート等が好ましい。

前記単官能性モノマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

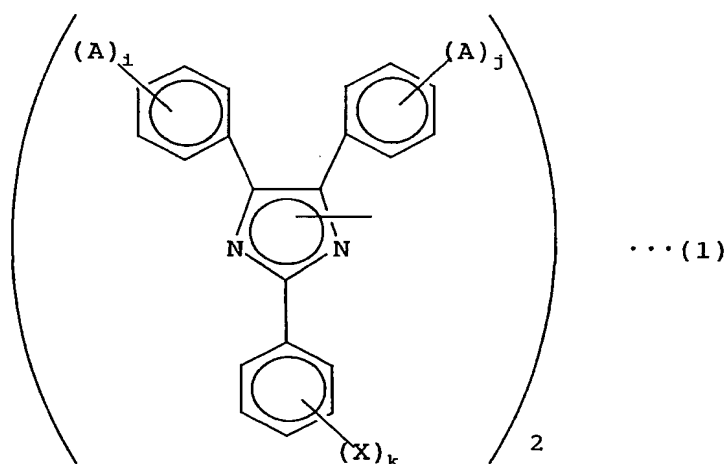
単官能性モノマーの使用割合は、多官能性モノマーと単官能性モノマーの合計量に対して、通常、90重量%以下、好ましくは50重量%以下である。

(D) 光重合開始剤

本発明における光重合開始剤とは、露光により分解または結合の開裂を生じ、ラジカル、アニオン、カチオン等の、前記（C）多官能性モノマーの重合を開始することができる活性種を発生する化合物を意味する。

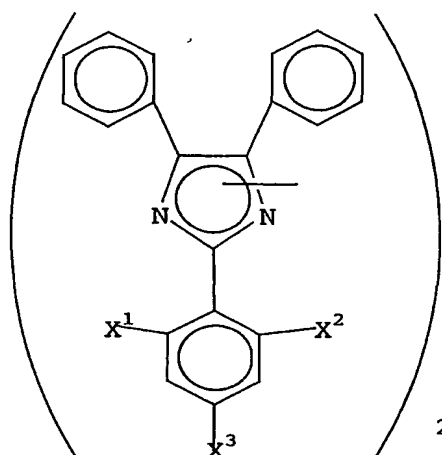
- このような光重合開始剤としては、例えば、イミダゾール環を有する化合物、
 5 ペンゾイン結合を有する化合物、他の光ラジカル発生剤、トリハロメチル基を有する化合物等を挙げることができる。

- 前記イミダゾール環を有する化合物の具体例としては、下記一般式（1）で表される化合物（以下、「ビイミダゾール系化合物（1）」という。）、下記一般式（2）で表される化合物（以下、「ビイミダゾール系化合物（2）」という。
 10 ）等を挙げることができる。



- 〔一般式（1）において、Xは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～9のアリール基を示し、複数存在するXは相互
 15 に同一でも異なってもよく、Aは-COOO-R（但し、Rは炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～9のアリール基を示す。）を示し、複数存在するAは相互に同一でも異なってもよく、i、j およびkはそれぞれ1～3の整数である。
 〕

26



... (2)

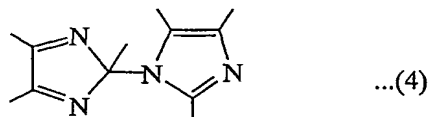
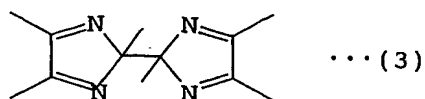
〔一般式 (2) において、 X^1 、 X^2 および X^3 は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1～4 のアルキル基または炭素数 6～9 のアリール基を示す。但し、 X^1 、 X^2 および X^3 のうち 2 個以上が同時に水素原子をとること
5 はない。〕

一般式 (1) および一般式 (2) における X 、 X^1 、 X^2 および X^3 のハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができ、炭素数 1～4 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-
10 ブチル基等を挙げることができ、炭素数 6～9 のアリール基としては、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基等を挙げることができる。

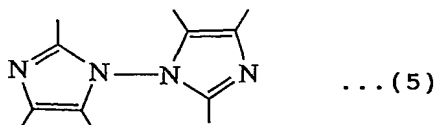
また、一般式 (1) において、 A の $-COOO-R$ における R としては、 X 、 X^1 、 X^2 および X^3 について例示した炭素数 1～4 のアルキル基および炭素数 6
15 ～9 のアリール基と同様の基を挙げることができる。

一般式 (1) および一般式 (2) は、2 個のイミダゾール単位が 1 位または 2 位で相互に結合した構造を一般的に表している。したがって、ピイミダゾール系化合物 (1) およびピイミダゾール系化合物 (2) は、それらの主要骨格が下記式 (3)、式 (4) または式 (5) に相当する化合物の単独あるいは 2 種以上の

混合物である。



5



ビイミダゾール系化合物 (1) およびビイミダゾール系化合物 (2) の具体例を示すと、次のとおりである。

ビイミダゾール系化合物 (1) としては、

- 10 2, 2' -ビス (2-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-エトキシカルボニルフェニル) -1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-フェノキシカルボニルフェニル) -1, 2' -ビイミダゾール、
- 2, 2' -ビス (2, 4-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-エトキシカルボニルフェニル) -1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2, 4-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-フェノキシカルボニルフェニル) -1, 2' -ビイミダゾール、
- 15 2, 2' -ビス (2, 4, 6-トリクロロフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-エトキシカルボニルフェニル) -1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2, 4, 6-トリクロロフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-フェノキシカルボニルフェニル) -1, 2' -ビイミダゾール、
- 20

- 2, 2' -ビス (2-プロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-エトキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2-プロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-フェノキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール、
- 5 2, 2' -ビス (2, 4-ジプロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-エトキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2, 4-ジプロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-フェノキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール、
- 2, 2' -ビス (2, 4, 6-トリプロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-エトキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2, 4, 6-トリプロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-フェノキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール、
- 10 2, 2' -ビス (2-シアノフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-エトキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2-シアノフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-フェノキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール、
- 2, 2' -ビス (2-メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-メトキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2-メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-エトキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2-メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-フェノキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール、
- 20 2, 2' -ビス (2-エチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-メトキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2-エチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-エトキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2-エチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-フェノキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール、
- 25 2, 2' -ビス (2-エチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-エトキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2-エチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-フェノキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール、

- 2, 2' -ビス (2-フェニルフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-メトキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2-フェニルフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-エトキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2-フェニルフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-フェノキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール

等を挙げることができる。

また、ビイミダゾール系化合物 (2) としては、

- 2, 2' -ビス (2, 4-ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラフェニル - 1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2, 4, 6-トリクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラフェニル - 1, 2' -ビイミダゾール、
2, 2' -ビス (2, 4-ジブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラフェニル - 1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2, 4, 6-トリブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラフェニル - 1, 2' -ビイミダゾール、
2, 2' -ビス (2, 4-ジシアノフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラフェニル - 1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2, 4, 6-トリシアノフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラフェニル - 1, 2' -ビイミダゾール、
2, 2' -ビス (2, 4-ジメチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラフェニル - 1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2, 4, 6-トリメチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラフェニル - 1, 2' -ビイミダゾール、
2, 2' -ビス (2, 4-ジエチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラフェニル - 1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2, 4, 6-トリエチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラフェニル - 1, 2' -ビイミダゾール、
2, 2' -ビス (2, 4-ジフェニルフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラフェニル - 1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2, 4, 6-トリフェニルフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラフェニル - 1, 2' -ビイミダゾール

等を挙げることができる。

これらのうち、ビイミダゾール系化合物 (1) としては、特に 2, 2' -ビス (2

- ークロルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス (4 - エトキシカルボニルフェニル) - 1, 2' - ビイミダゾールおよび 2, 2' - ビス (2 - ブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス (4 - エトキシカルボニルフェニル) - 1, 2' - ビイミダゾールが好ましく、またビイミダゾール系化合物 (2) としては、
- 5 特に 2, 2' - ビス (2, 4 - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4, 6 - トリクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4 - ジブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾールおよび 2, 2' - ビス (2, 4, 6 - トリブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾールが好ましい。
- 10

ビイミダゾール系化合物 (1) およびビイミダゾール系化合物 (2) は、溶剤に対する溶解性に優れ、未溶解物、析出物等の異物を生じることがなく、しかも感度が高く、少ないエネルギー量の露光により硬化反応を十分進行させるとともに、

15 コントラストが高く、未露光部で硬化反応が生じることがないため、露光後の塗膜は、現像液に対して不溶性の硬化部分と、現像液に対して高い溶解性を有する未硬化部分とに明確に区分され、パターン of 欠落、欠損やアンダーカットのない優れたブラックマトリックスおよびスペーサーを形成することができる。

- また、前記ベンゾイン結合を有する化合物および他の光ラジカル発生剤の具体例としては、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - i - プロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル - (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル) ケトン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2 - メチル - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルフォリノ - 1 - プロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) ブタン - 1 - オン、ベンゾフェノン、
- 25 3, 3' - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、4 - アジドベンズアルデヒド、4 - アジドアセトフェノン、4 - アジドベ

ンザルアセトフェノン、アジドピレン、4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミン、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、ジベンゾイル、ベンゾインイソブチルエーテル、N-フェニルチオアクリドン、トリフェニルピリリウムパークロレート等を挙げることができる。

さらに、前記トリハロメチル基を有する化合物の具体例としては、1,3,5-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1,3-ビス(トリクロロメチル)-5-(2-クロロフェニル)-s-トリアジン、1,3-ビス(トリクロロメチル)-5-(4-クロロフェニル)-s-トリアジン、1,3-ビス(トリクロロメチル)-5-(2-メトキシフェニル)-s-トリアジン、1,3-ビス(トリクロロメチル)-5-(4-メトキシフェニル)-s-トリアジン等を挙げることができる。

これらのベンゾイン結合を有する化合物、他の光ラジカル発生剤およびトリハロメチル基を有する化合物のうち、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノ-1-プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン等が、形成されたパターンが現像時に基板から脱離し難く、パターン強度および感度も高い点で好ましい。

前記光重合開始剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明においては、必要に応じて、前記光重合開始剤と共に、増感剤、硬化促進剤および高分子化合物からなる光架橋剤あるいは光増感剤(以下、「高分子光架橋・増感剤」という。)の群から選ばれる1種以上をさらに併用することもできる。

前記増感剤の具体例としては、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ジエチルアミノアセトフェノン、4-ジメチルアミノプロピオフェノン、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-エチルヘキシル-1,4-ジメチルアミノベンゾエート、2,

5-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、7-ジエチルアミノ-3-(4-ジエチルアミノベンゾイル)クマリン、4-(ジエチルアミノ)カルコン等を挙げることができる。

- また、前記硬化促進剤の具体例としては、2-メルカプトベンゾイミダゾール、
- 5 2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、2-メルカプト-4,6-ジメチルアミノピリジン、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、3-メルカプト-4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール等の連鎖移動剤を挙げることができる。

- 10 さらに、前記高分子光架橋・増感剤は、光架橋剤および/または光増感剤として機能しうる官能基を主鎖および/または側鎖中に有する高分子化合物であり、その具体例としては、4-アジドベンズアルデヒドとポリビニルアルコールとの縮合物、4-アジドベンズアルデヒドとフェノールノボラック樹脂との縮合物、4-アクリロイルフェニルシンナモイルエステルの単独重合体あるいは共重合体、
- 15 1,4-ポリブタジエン、1,2-ポリブタジエン等を挙げることができる。前記増感剤、硬化促進剤および高分子光架橋・増感剤のうち、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンおよび2-メルカプトベンゾチアゾールが、形成されたパターンが現像時に基板から脱落し難く、パターン強度および感度も高い点で好ましい。

- 20 本発明においては、光重合開始剤として、ビイミダゾール系化合物(1)およびビイミダゾール系化合物(2)の群から選ばれる1種以上と、ベンゾフェノン系のベンゾイン結合を有する化合物、ベンゾフェノン系の他の光ラジカル発生剤、ベンゾフェノン系の増感剤およびチアゾール系の硬化促進剤の群から選ばれる1種以上とを組み合わせ使用することが特に好ましい。

- 25 前記特に好ましい組み合わせの具体例としては、
- 2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1,2'-ビイミダゾール/4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、

- 2, 2' -ビス (2-クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-エトキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール / 4, 4' -ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン / 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1- (4-モルフォリノフェニル) ブタン-1-オン、
- 5 2, 2' -ビス (2-クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-エトキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール / 4, 4' -ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン / 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、
- 2, 2' -ビス (2-クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラキス (4-エトキシカルボニルフェニル) - 1, 2' -ビイミダゾール / 4, 4' -ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン / 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン /
- 10 2-メルカプトベンゾチアゾール、
- 2, 2' -ビス (2, 4-ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラフェニル - 1, 2' -ビイミダゾール / 4, 4' -ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、
- 2, 2' -ビス (2, 4-ジブプロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラフェニル
- 15 - 1, 2' -ビイミダゾール / 4, 4' -ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン / 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1- (4-モルフォリノフェニル) ブタン-1-オン、
- 2, 2' -ビス (2, 4-ジブプロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラフェニル - 1, 2' -ビイミダゾール / 4, 4' -ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン
- 20 / 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、
- 2, 2' -ビス (2, 4, 6-トリクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラフェニル - 1, 2' -ビイミダゾール / 4, 4' -ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン / 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン / 2-メルカプトベンゾチアゾール
- 25 等を挙げることができる。

本発明において、ベンゾイン結合を有する化合物、他の光ラジカル発生剤、トリハロメチル基を有する化合物の合計使用割合は、光重合開始剤全体の80重量%以下であることが好ましく、また増感剤および硬化促進剤の合計使用割合は、

光重合開始剤全体の80重量%以下であることが好ましく、さらに高分子光架橋・増感剤の使用割合は、ビイミダゾール系化合物(1)およびビイミダゾール系化合物(2)の合計100重量部に対して、通常、200重量部以下、好ましくは180重量部以下である。

- 5 本発明における光重合開始剤の使用量は、(C)多官能性モノマー100重量部に対して、通常、0.01~500重量部、好ましくは1~300重量部、特に好ましくは10~200重量部である。この場合、光重合開始剤の使用量が0.01重量部未満では、露光による硬化が不十分となり、パターンに欠落、欠損やアンダーカットを生じるおそれがあり、一方500重量部を超えると、形成されたパターンが現像時に基板から脱落しやすく、またパターンが形成される部分以外の領域で地汚れ、膜残り等を生じやすくなる。

添加剤

さらに、本発明のブラックレジスト用感放射線性組成物は、必要に応じて、種々の添加剤を含有することもできる。

- 15 このような添加剤としては、例えば、
ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル類、ポリ(フロロアルキルアクリレート)類等の高分子化合物；
ノニオン系、カチオン系、アニオン系等の界面活性剤；
ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メ
20 トキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチ
ルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメト
キシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピ
ルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2
- (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロ
25 ピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-
メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメト
キシシラン等の密着促進剤；
2,2-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,6-ジ-t-

ブチルフェノール等の酸化防止剤；

2-（3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン類等の紫外線吸収剤；

ポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤

- 5 等を挙げることができる。

また、本発明のブラックレジスト用感放射線性組成物は、（B）アルカリ可溶性樹脂がカルボキシル基を有する樹脂である場合、該組成物から形成される塗膜のアルカリ現像液に対する溶解性をより改善し、かつ現像処理後の未溶解物の残存をより抑制するために、有機酸を含有することもできる。

- 10 このような有機酸としては、分子量が1,000以下である、脂肪族カルボン酸あるいはフェニル基含有カルボン酸が好ましい。

前記脂肪族カルボン酸の具体例としては、

ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カブロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸等のモノカルボン酸類；

- 15 しゅう酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルこはく酸、テトラメチルこはく酸、シクロヘキサジカルボン酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸等のジカルボン酸類；

- 20 トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等のトリカルボン酸類等を挙げることができる。

また、前記フェニル基含有カルボン酸としては、カルボキシル基が直接フェニル基に結合した芳香族カルボン酸や、カルボキシル基が炭素鎖を介してフェニル基に結合したカルボン酸を挙げることができ、それらの具体例としては、

- 25 安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸類；

フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸類；

トリメリット酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリット酸等の3価以上の

芳香族ポリカルボン酸類や、

フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロけい皮酸、マンデル酸、フェニルこはく酸、アトロパ酸、けい皮酸、シンナミリデン酸、クマル酸、ウンベル酸等を挙げることができる。

- 5 これらの有機酸のうち、マロン酸、アジピン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、メサコン酸、フタル酸等の脂肪族ジカルボン酸類および芳香族ジカルボン酸類が、アルカリ溶解性、後述する溶剤に対する溶解性、パターンが形成される部分以外の領域での地汚れの防止等の観点から好ましい。

前記有機酸は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

- 10 有機酸の使用量は、感放射線性組成物全体に対して、通常、10重量%以下、好ましくは1重量%以下である。この場合、有機酸の使用量が10重量%を超えると、形成されたパターンの基板に対する密着性が低下する傾向がある。

溶剤

本発明のブラックレジスト用感放射線性組成物は、前記(A)着色剤、(B)

- 15 アルカリ可溶性樹脂、(C)多官能性モノマーおよび(D)光重合開始剤を必須の成分とし、場合によりさらに前記添加剤を含有するが、通常、(A)着色剤以外の各成分を適当な溶剤に溶解した液状組成物として調製される。

このような溶剤としては、(A)～(D)の各成分や添加剤成分を分散または溶解し、かつこれらの成分と反応せず、適度の揮発性を有するものである限り、

- 20 適宜に選択して使用することができる。

このような溶剤の具体例としては、

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ n -プロピルエーテル、エチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ n -プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、

- プロピレングリコールモノ- n -プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ- n -プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、トリプロピレ
- 5 ングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル類；
- エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ
- 10 メチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル類；
- 15 メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン類；
- 2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等の乳酸アルキルエステル類；
- 2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチル
- 20 プロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、酢酸エチル、酢
- 25 酸 n -プロピル、酢酸 i -プロピル、酢酸 n -ブチル、酢酸 i -ブチル、酢酸 n -アミル、酢酸 i -アミル、プロピオン酸 n -ブチル、酪酸エチル、酪酸 n -プロピル、酪酸 i -プロピル、酪酸 n -ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸 n -プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オ

キソ酪酸エチル等の他のエステル類；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド類

5 等を挙げることができる。

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

さらに、前記溶剤と共に、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、

10 しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を併用することもできる。

これらの高沸点溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

15 前記溶剤のうち、溶解性、顔料分散性、塗布性等の観点から、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、

20 チル、4-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸n-アミル、酢酸i-アミル、プロピオン酸n-ブチル、酪酸エチル、酪酸i-プロピル、酪酸n-ブチル、ピルビン酸エチル等が好ましく、また高沸点溶剤として

25 は γ -ブチロラクトン等が好ましい。

溶剤の使用量は、(B)アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、通常、100～1000重量部、好ましくは500～5000重量部である。

ブラックマトリックスおよびスペーサーの作製方法

次に、本発明のブラックレジスト用感放射線性組成物を用いて、ブラックマトリックスおよびスペーサーを作製する方法について説明する。

- 5 基板上に、本発明のブラックレジスト用感放射線性組成物を塗布したのち、プリベークを行って溶剤を蒸発させて、塗膜を形成する。次いで、この塗膜にフォトマスクを介して所定のパターン形状に露光したのち、アルカリ現像液を用いて現像して、塗膜の未露光部を溶解除去し、その後好ましくはポストベークを行うことにより、所定の黒色パターンが配置されたブラックマトリックスあるいはスペーサーを得ることができる。

- 10 前記基板としては、例えば、ガラス、シリコン、ポリカーボネート、ポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等を挙げることができる。

また、これらの基板には、所望により、シランカップリング剤等による薬品処理、プラズマ処理、イオンブレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着等の適宜の前処理を施しておくこともできる。

- 15 ブラックレジスト用感放射線性組成物を基板に塗布する際には、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布法を採用することができる。

塗布厚さは、乾燥後の膜厚として、通常、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 6.0 \mu\text{m}$ である。

- 20 ブラックマトリックスおよびスペーサーを作製する際に使用される放射線としては、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等を使用することができるが、波長が $190 \sim 450 \text{ nm}$ の範囲にある放射線が好ましい。

放射線の照射エネルギー量は、好ましくは $10 \sim 10,000 \text{ J/m}^2$ である。

- 25 また、前記アルカリ現像液としては、例えば、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等の水溶液が好ましい。

前記アルカリ現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ現像後は、通常、

水洗する。

現像処理法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、ディップ（浸漬）現像法、パドル（液盛り）現像法等を適用することができ、現像条件は、常温で5～300秒が好ましい。

- 5 このようにして作製されたブラックマトリックスおよびスペーサーは、例えば、カラー液晶表示装置、カラー撮像管素子、カラーセンサー等に極めて有用である。

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、下記実施例に何ら制約されるものではない。

実施例

10 実施例 1

- (A) 着色剤としてカーボンブラック100重量部および硫酸バリウム30重量部、ウレタン系分散剤（商品名Disperbyk-182）30重量部、（B）アルカリ可溶性樹脂としてメタクリル酸／2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ベンジルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体（共重合重量比：15／15／60／10、 $M_w=25,000$ ）50重量部、（C）多官能性モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート40重量部、（D）光重合開始剤として2,2'-ビス（2-クロロフェニル）-4,4',5,5'-テトラキス（4-エトキシカルボニルフェニル）-1,2'-ビイミダゾール10重量部、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン10重量部および2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）ブタン-1-オン20重量部、溶剤として3-エトキシプロピオン酸エチル1,500重量部を混合して、感放射線性組成物の液状組成物を調製した。
- 15 この液状性組成物を、表面にナトリウムイオンの溶出を防止するシリカ（ SiO_2 ）膜が形成されたソーダガラス製基板の表面上に、スピンコーターを用いて
- 20 塗布したのち、90℃で4分間プリバークを行なって、膜厚1.3 μm の塗膜を形成した。

25 次いで、基板を室温に冷却したのち、高圧水銀ランプを用い、フォトマスクを介して、塗膜に波長365 nmの紫外線を2,000 J/ m^2 露光した。次いで、

次いで、基板を室温に冷却したのち、高圧水銀ランプを用い、フォトマスクを介して、塗膜に波長365 nmの紫外線を2,000 J/ m^2 露光した。次いで、

基板を23℃の0.04重量%水酸化カリウム水溶液中に1分間浸漬して現像したのち、超純水で洗浄し、風乾した。その後、250℃で30分間ポストバークを行なって、基板上に黒色のパターンが形成されたブラックマトリックスを作製した。

- 5 ここで使用した分散剤を、上記(B)～(D)成分および溶剤からなる混合物に1重量%溶解し、表面にITO膜を形成したガラス基板上に、膜厚3 μ mとなるようにスピコートして、80℃で10分間プリバークを行なったのち、上記と同様の紫外線を2,000 J/m²照射し、その後220℃で1時間ポストバークを行った。次いで、この塗布基板を表面にITO膜を形成した別のガラス基板と張り合わせ、基板間に液晶を注入して液晶セルを作製して、100℃で1時間アニールを行った。得られた液晶セルについて、60℃、保持時間16.7ミリ秒の条件で電圧保持率を測定したところ、86%であった。

また、ここで使用した分散剤の酸価とアミン価を滴定法により測定したところ、酸価が0 mg KOH/g、アミン価が14 mg KOH/gであった。

- 15 得られた基板を表示パネルに組み立てて表示テストを行ったところ、焼き付き等の表示不良は認められなかった。

さらに、得られた基板は、未露光部の基板上に残渣および地汚れが認められず、かつパターンの剥がれ、欠落および欠損も認められず、しかも高い膜硬度を有し、パターン表面の平滑性に優れるものであった。

20 実施例2

- (A) 着色剤としてC. I. ピグメントレッド177を140重量部、C. I. ピグメントブルー15:4を60重量部および硫酸バリウム30重量部、ウレタン系分散剤(商品名Disperbyk-182)60重量部、(B) アルカリ可溶性樹脂としてメタクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベンジルメ
25 タクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体(共重合重量比:15/15/60/10、Mw=25,000)50重量部、(C) 多官能性モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート40重量部、(D) 光重合開始剤として2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4

ーエトキシカルボニルフェニル) - 1, 2' - ビイミダゾール 10 重量部、4, 4' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン 10 重量部および 2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) ブタン - 1 - オン 20 重量部、溶剤として 3 - エトキシプロピオン酸エチル 1, 500 重量部を混合して、

5 感放射線性組成物の液状組成物を調製した。

この液状性組成物を、表面にナトリウムイオンの溶出を防止するシリカ (SiO₂) 膜が形成されたソーダガラス製基板の表面上に、スピンコーターを用いて塗布したのち、90℃で4分間プリベークを行なって、膜厚7.0 μmの塗膜を形成した。

10 次いで、実施例1と同様にして、ブラックマトリックスを形成した。

得られた基板を表示パネルに組み立てて表示テストを行ったところ、焼き付き等の表示不良は認められなかった。

さらに、得られた基板は、未露光部の基板上に残渣および地汚れが認められず、かつパターンの剥がれ、欠落および欠損も認められず、しかも高い膜硬度を有し、

15 パターン表面の平滑性に優れるものであった。

実施例3

ウレタン系分散剤として、Disperbyk-182に代えて、Disperbyk-170を使用した以外は、実施例1と同様にして、ブラックマトリックスを作製した。

20 ここで使用した分散剤を上記 (B) ~ (D) 成分および溶剤からなる混合物に1重量%溶解した溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、この液晶セルについて、電圧保持率を実施例1と同様にして測定したところ、87%であった。

また、ここで使用した分散剤の酸価とアミン価を滴定法により測定したところ、

25 酸価が11mg KOH/g、アミン価が0mg KOH/gであった。

得られた基板を表示パネルに組み立てて表示テストを行ったところ、焼き付き等の表示不良は認められなかった。

さらに、得られた基板は、未露光部の基板上に残渣および地汚れが認められず、

かつパターンの剥がれ、欠落および欠損も認められず、しかも高い膜硬度を有し、パターン表面の平滑性に優れるものであった。

実施例 4

ウレタン系分散剤として、Disperbyk-182に代えて、Disperbyk-165を使用した以外は、実施例1と同様にして、ブラックマトリックスを作製した。

ここで使用した分散剤を上記(B)～(D)成分および溶剤からなる混合物に1重量%溶解した溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、この液晶セルについて、電圧保持率を実施例1と同様にして測定したところ、87%であった。

また、ここで使用した分散剤の酸価とアミン価を滴定法により測定したところ、酸価が0mg KOH/g、アミン価が15mg KOH/gであった。

得られた基板を表示パネルに組み立てて表示テストを行ったところ、焼き付き等の表示不良は認められなかった。

さらに、得られた基板は、未露光部の基板上に残渣および地汚れが認められず、かつパターンの剥がれ、欠落および欠損も認められず、しかも高い膜硬度を有し、パターン表面の平滑性に優れるものであった。

実施例 5

(A) 着色剤としてカーボンブラック50重量部および硫酸バリウム15重量部、ウレタン系分散剤(商品名Disperbyk-162)20重量部、(B) アルカリ可溶性樹脂としてメタクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体(共重合重量比:15/15/60/10、Mw=25,000)50重量部、(C) 多官能性モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート40重量部、(D) 光重合開始剤として2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1,2'-ビイミダゾール10重量部、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン10重量部および2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1

ーオン20重量部、溶剤として3-エトキシプロピオン酸エチル1,500重量部を混合して、感放射線性組成物の液状組成物を調製した。

- この液状性組成物を、表面にナトリウムイオンの溶出を防止するシリカ（SiO₂）膜が形成されたソーダガラス製基板の表面上に、スピncerコーターを用いて
- 5 塗布したのち、90℃で4分間プリベークを行なって、膜厚1.3μmの塗膜を形成した。

次いで、実施例1と同様にして、ブラックマトリックスを作製した。

- ここで使用した分散剤を、上記（B）～（D）成分および溶剤からなる混合物に1重量%溶解し、表面にITO膜を形成したガラス基板上に、膜厚3μmとなるようにスピncerコートして、80℃で10分間プリベークを行なったのち、上記
- 10 と同様の紫外線を2,000J/m²照射し、その後220℃で1時間ポストベークを行った。次いで、この塗布基板を表面にITO膜を形成した別のガラス基板と張り合わせ、基板間に液晶を注入して液晶セルを作製して、100℃で1時間アニールを行った。得られた液晶セルについて、60℃、保持時間16.7ミリ秒
- 15 の条件で電圧保持率を測定したところ、86%であった。

また、ここで使用した分散剤の酸価およびアミン価を滴定法により測定したところ、酸価が0mg KOH/g、アミン価が14mg KOH/gであった。また、この分散剤のMwは、16,000であった。

- さらに、ここで使用した硫酸バリウムの平均粒径を透過型電子顕微鏡で測定したところ、0.1μmであった。
- 20

得られた基板を表示パネルに組み立てて表示テストを行ったところ、焼き付き等の表示不良は認められなかった。

- さらに、得られた基板は、未露光部の基板上に残渣および地汚れが認められず、かつパターンの剥がれ、欠落および欠損も認められず、しかも高い膜硬度を有し、
- 25 パターン表面の平滑性に優れるものであった。

実施例6

実施例5と同様にして、感放射線性組成物の液状組成物を調製した。

この液状組成物を、表面にナトリウムイオンの溶出を防止するシリカ（SiO

2) 膜が形成されたソーダガラス製基板の表面上に、スピンコーターを用いて塗布したのち、90℃で4分間プリベークを行なって、膜厚1.3 μmの塗膜を形成した。

次いで、基板を室温に冷却したのち、高圧水銀ランプを用い、フォトマスクを介して、塗膜に波長365 nmの紫外線を2,000 J/m²露光した。次いで、基板を23℃の0.04重量%水酸化カリウム水溶液中に1分間浸漬して現像したのち、超純水で洗浄し、風乾した。その後、250℃で30分間ポストベークを行なって、基板上に、高さ5 μm、サイズ18 μm角の黒色のドットパターンが形成されたブラックスペースを作製した。

10 得られた基板を表示パネルに組み立てて表示テストを行ったところ、焼き付き等の表示不良は認められなかった。

さらに、得られた基板は、未露光部の基板上に残渣および地汚れが認められず、かつパターンの剥がれ、欠落および欠損も認められず、しかも高い膜硬度を有し、パターン表面の平滑性に優れるものであった。

15 実施例7

(A) 着色剤としてC. I. ピグメントレッド177を75重量部、C. I. ピグメントブルー15:4を15重量部、C. I. ピグメントイエロー150を10重量部および硫酸バリウム30重量部、ウレタン系分散剤(商品名Disperbyk-162)60重量部、(B) アルカリ可溶性樹脂としてメタクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体(共重合重量比:15/15/60/10、Mw=25,000)70重量部、(C) 多官能性モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート60重量部、(D) 光重合開始剤として2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1,2'-バイミダゾール10重量部、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン10重量部および2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン50重量部、溶剤として3-エトキシプロピオン酸エチル1,500重量部を混合して、感放射線性組成物の液状組成

物を調製した。

この液状性組成物を、表面にナトリウムイオンの溶出を防止するシリカ（ SiO_2 ）膜が形成されたソーダガラス製基板の表面上に、スピンコーターを用いて塗布したのち、 90°C で4分間プリベークを行なって、膜厚 $7.0\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。

次いで、実施例1と同様にして、ブラックマトリックスを形成した。

得られた基板を表示パネルに組み立てて表示テストを行ったところ、焼き付き等の表示不良は認められなかった。

さらに、得られた基板は、未露光部の基板上に残渣および地汚れが認められず、かつパターンの剥がれ、欠落および欠損も認められず、しかも高い膜硬度を有し、パターン表面の平滑性に優れるものであった。

実施例8

実施例7と同様にして、感放射線性組成物の液状組成物を調製した。

この液状組成物を、表面にナトリウムイオンの溶出を防止するシリカ（ SiO_2 ）膜が形成されたソーダガラス製基板の表面上に、スピンコーターを用いて塗布したのち、 90°C で4分間プリベークを行なって、膜厚 $7.0\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。

次いで、実施例6と同様にして、ブラックスペーサーを形成した。

得られた基板を表示パネルに組み立てて表示テストを行ったところ、焼き付き等の表示不良は認められなかった。

さらに、得られた基板は、未露光部の基板上に残渣および地汚れが認められず、かつパターンの剥がれ、欠落および欠損も認められず、しかも高い膜硬度を有し、パターン表面の平滑性に優れるものであった。

実施例9

25 (A) 着色剤としてC. I. ピグメントレッド177を75重量部、C. I. ピグメントブルー15:4を15重量部、C. I. ピグメントイエロー150を10重量部および硫酸バリウム30重量部、ウレタン系分散剤（商品名Disperbyk-162）60重量部、（B）アルカリ可溶性樹脂としてメタクリル酸／こ

- はく酸モノ（2-アクリロイロキシエチル）／スチレン／ベンジルメタクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体（共重合重量比：25／12／18／15／30、 $M_w=20,000$ ）70重量部、（C）多官能性モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート60重量部、（D）光重合開始剤として2, 2'-ビス（2-クロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラキス（4-エトキシカルボニルフェニル）-1, 2'-ビイミダゾール10重量部、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン10重量部および2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）ブタン-1-オン50重量部、溶剤として3-エトキシプロピオン酸エチル1,500重量部を混合して、感放射線性組成物の液状組成物を調製した。

この液状性組成物を、表面にナトリウムイオンの溶出を防止するシリカ（ SiO_2 ）膜が形成されたソーダガラス製基板の表面上に、スピンコーターを用いて塗布したのち、90℃で4分間プリバークを行なって、膜厚7.0 μm の塗膜を形成した。

- 次いで、実施例6と同様にして、ブラックスペーサーを形成した。
- 得られた基板を表示パネルに組み立てて表示テストを行ったところ、焼き付き等の表示不良は認められなかった。
- さらに、得られた基板は、未露光部の基板上に残渣および地汚れが認められず、かつパターンの剥がれ、欠落および欠損も認められず、しかも高い膜硬度を有し、パターン表面の平滑性に優れるものであった。

実施例10

ウレタン系分散剤として、Disperbyk-162に代えて、Disperbyk-170を使用した以外は、実施例9と同様にして、ブラックスペーサーを作製した。

- ここで使用した分散剤を上記（B）～（D）成分および溶剤からなる混合物に1重量％溶解した溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、この液晶セルについて、電圧保持率を実施例1と同様にして測定したところ、87％であった。

また、ここで使用した分散剤の酸価とアミン価を滴定法により測定したところ、酸価が11mg KOH/g、アミン価が0mg KOH/gであった。

得られた基板を表示パネルに組み立てて表示テストを行ったところ、焼き付き等の表示不良は認められなかった。

- 5 さらに、得られた基板は、未露光部の基板上に残渣および地汚れが認められず、かつパターンが剥がれ、欠落および欠損も認められず、しかも高い膜硬度を有し、パターン表面の平滑性に優れるものであった。

実施例11

- (A) 着色剤としてC. I. ピグメントレッド177を75重量部、C. I. ピグメントブルー15:4を20重量部、C. I. ピグメントイエロー150を10重量部および硫酸バリウム30重量部、ウレタン系分散剤(商品名Disperbyk-162)60重量部、(B) アルカリ可溶性樹脂としてメタクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体(共重合重量比: 15/15/60/10、Mw=25,000)60重量部およびメタクリル酸/こはく酸モノ(2-アクリロイロキシエチル)/スチレン/ベンジルメタクリレート/N-フェニルマレイミド共重合体(共重合重量比: 25/12/18/15/30、Mw=20,000)10重量部、(C) 多官能性モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート60重量部、(D) 光重合開始剤として2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1,2'-ビイミダゾール10重量部、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン10重量部および2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン50重量部、溶剤として3-エトキシプロピオン酸エチル1,500重量部を混合して、感放射線性組成物の液状組成物を調製した。
- 25 この液状性組成物を、表面にナトリウムイオンの溶出を防止するシリカ(SiO₂)膜が形成されたソーダガラス製基板の表面上に、スピンコーターを用いて塗布したのち、90℃で4分間プリベークを行なって、膜厚7.0μmの塗膜を形成した。

次いで、実施例6と同様にして、ブラックスペーサーを形成した。

得られた基板を表示パネルに組み立てて表示テストを行ったところ、焼き付き等の表示不良は認められなかった。

さらに、得られた基板は、未露光部の基板上に残渣および地汚れが認められず、

- 5 かつパターンの剥がれ、欠落および欠損も認められず、しかも高い膜硬度を有し、パターン表面の平滑性に優れるものであった。

実施例12

- (A) 着色剤としてC. I. ピグメントレッド177を75重量部、C. I. ピグメントブルー15:4を15重量部、C. I. ピグメントイエロー150を10重量部および硫酸バリウム30重量部、ウレタン系分散剤(商品名Disperbyk-162)60重量部、(B) アルカリ可溶性樹脂としてメタクリル酸/こはく酸モノ(2-アクリロイロキシエチル)/スチレン/ベンジルメタクリレート/N-フェニルマレイミド共重合体(共重合重量比:25/12/8/15/40、Mw=20,000)60重量部およびメタクリル酸/こはく酸モノ(2-
15 アクリロイロキシエチル)/スチレン/ベンジルメタクリレート/N-フェニルマレイミド共重合体(共重合重量比:25/12/18/15/30、Mw=20,000)10重量部、(C) 多官能性モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート60重量部、(D) 光重合開始剤として2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1,2'-ビイミダゾール10重量部、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン10重量部および2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-
20 モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン50重量部、溶剤として3-エトキシプロピオン酸エチル1,500重量部を混合して、感放射線性組成物の液状組成物を調製した。

- 25 この液状性組成物を、表面にナトリウムイオンの溶出を防止するシリカ(SiO₂)膜が形成されたソーダガラス製基板の表面上に、スピンコーターを用いて塗布したのち、90℃で4分間ブリベークを行なって、膜厚7.0μmの塗膜を形成した。

次いで、実施例6と同様にして、ブラックスペースを形成した。

得られた基板を表示パネルに組み立てて表示テストを行ったところ、焼き付き等の表示不良は認められなかった。

さらに、得られた基板は、未露光部の基板上に残渣および地汚れが認められず、

- 5 かつパターンの剥がれ、欠落および欠損も認められず、しかも高い膜硬度を有し、パターン表面の平滑性に優れるものであった。

実施例13

- (A) 着色剤としてカーボンブラック10重量部、C.I.ピグメントレッド177を50重量部、C.I.ピグメントブルー15:4を15重量部、C.I.ピグメントイエロー150を10重量部および硫酸バリウム20重量部、ウレタン系分散剤(商品名Disperbyk-162)60重量部、(B) アルカリ可溶性樹脂としてメタクリル酸／こはく酸モノ(2-アクリロイロキシエチル)／スチレン／ベンジルメタクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体(共重合重量比:25/12/18/15/30、Mw=20,000)70重量部、(C)
- 10 多官能性モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート60重量部、(D) 光重合開始剤として2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1,2'-ビイミダゾール10重量部、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン10重量部および2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン50重量部、溶剤として3-エトキシプロピオン酸エチル1,500重量部を混合して、感放射線性組成物の液状組成物を調製した。
- 20

- この液状性組成物を、表面にナトリウムイオンの溶出を防止するシリカ(SiO₂)膜が形成されたソーダガラス製基板の表面上に、スピンコーターを用いて塗布したのち、90℃で4分間プリバークを行なって、膜厚7.0μmの塗膜を形成した。
- 25

次いで、実施例6と同様にして、ブラックスペースを形成した。

得られた基板を表示パネルに組み立てて表示テストを行ったところ、焼き付き等の表示不良は認められなかった。

さらに、得られた基板は、未露光部の基板上に残渣および地汚れが認められず、かつパターンの剥がれ、欠落および欠損も認められず、しかも高い膜硬度を有し、パターン表面の平滑性に優れるものであった。

比較例 1

- 5 分散剤として、ウレタン系分散剤（商品名Disperbyk-182）に代えて、ポリエチレンイミン-ポリエステル系分散剤（商品名Solisperse 24000、ゼネカ（株）製）を使用した以外は、実施例1と同様にして、ブラックマトリックスを作製した。

- ここで使用した分散剤を上記（B）～（D）成分および溶剤からなる混合物に
10 1重量％溶解した溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、この液晶セルについて、電圧保持率を実施例1と同様にして測定したところ、71％であった。

また、ここで使用した分散剤の酸価とアミン価を滴定法により測定したところ、酸価が24mg KOH/g、アミン価が47mg KOH/gであった。

- 15 得られた基板を表示パネルに組み立てて表示テストを行ったところ、焼き付きが発生した。

発明の効果

- 本発明のブラックレジスト用感放射線性組成物は、特に表示パネルに組み立てとき、焼き付き等の表示不良を生じることがなく、しかも高い膜硬度を有し、
20 ターン表面の平滑性に優れるとともに、未露光部の基板上に残渣および地汚れを生じ難く、かつ現像時のパターンの基板への密着性に優れており、パターンの剥がれ、欠落および欠損を生じることがない。したがって、本発明のブラックレジスト用感放射線性組成物は、カラー液晶表示装置、カラー撮像素子、カラーセンサー等に用いるカラーフィルタのブラックマトリックスおよび／またはスペー
25 サーに極めて好適に使用することができる。

請求の範囲

1. (A) 黒色顔料を含む着色剤、(B) アルカリ可溶性樹脂、(C) 多官能性モノマーおよび(D) 光重合開始剤を含有するブラックレジスト用感放射線性組成物であって、(A) 着色剤がウレタン結合を有する化合物を含む分散剤により分散されていることを特徴とするブラックレジスト用感放射線性組成物。
2. 分散剤であるウレタン結合を有する化合物が、150℃以上の温度で30分以上熱処理したとき極性溶剤に不溶となる化合物からなることを特徴とする請求項1記載のブラックレジスト用感放射線性組成物。
3. 分散剤であるウレタン結合を有する化合物が、酸価が5～25mg KOH/gでアミン価が0mg KOH/gである化合物からなることを特徴とする請求項1または2に記載のブラックレジスト用感放射線性組成物。
4. 分散剤であるウレタン結合を有する化合物が、アミン価が5～25mg KOH/gで酸価が0mg KOH/gである化合物からなることを特徴とする請求項1または2に記載のブラックレジスト用感放射線性組成物。
5. 分散剤であるウレタン結合を有する化合物が、電圧保持率が80%以上の化合物からなることを特徴とする請求項1、2、3または4に記載のブラックレジスト用感放射線性組成物。
6. (A) 着色剤が、C. I. ピグメントレッド177とC. I. ピグメントブルー15:4および/またはC. I. ピグメントブルー15:6とを含むことを特徴とする請求項1、2、3、4または5に記載のブラックレジスト用感放射線性組成物。

7. (D) 光重合開始剤が2, 2'-ビス(2-クロルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾールおよび2, 2'-ビス(2-ブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾールよりなる群から選ばれる1種以上のビイミダゾール系化合物(1)を含有する請求項1
- 5 に記載のブラックレジスト用感放射線性組成物。
8. (D) 光重合開始剤が2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾールおよび2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾールよりなる群から選ばれる1種以上のビイミダゾール系化合物(2)を含有する請求項1に記載のブラックレジスト用感放射線性組成物。
- 10 15
9. (D) 光重合開始剤がさらに、ベンゾフェノン系のベンゾイン結合を有する化合物、ベンゾフェノン系の他の光ラジカル発生剤、ベンゾフェノン系の増感剤およびチアゾール系の硬化促進剤よりなる群から選ばれる1種以上の成分を含有する請求項7または8に記載のブラックレジスト用感放射線性組成物。
- 20
10. (B) アルカリ可溶性樹脂が、カルボキシル基含有共重合体(I a)、カルボキシル基含有共重合体(I b)、カルボキシル基含有共重合体(I c)およびカルボキシル基含有共重合体(I d)よりなる群から選ばれる少なくとも1種からなる請求項1に記載のブラックレジスト用感放射線性組成物。
- 25
11. (C) 多官能性モノマーがトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートおよびジペンタエリスリトールヘキサア

クリレートよりなる群から選ばれる少なくとも1種からなる請求項1に記載のブラックレジスト用感放射線性組成物。

12. (A) 着色剤がカーボンブラックおよび/または有機顔料を含有する請求項1に記載のブラックレジスト用感放射線性組成物。

13. (A) 着色剤がさらに体質顔料を含有する請求項12に記載のブラックレジスト用感放射線性組成物。

10 14. ウレタン系分散剤が、下記(a)～(d)の特性のうち少なくとも1つを有する請求項1に記載のブラックレジスト用感放射線性組成物(但し、(b)と(c)とを同時に有することはない)。

(a) 150℃以上の温度で30分以上熱処理したとき極性溶剤に不溶となる。

(b) 酸価が5～25mg KOH/g、好ましくは8～20mg KOH/gで
15 アミン価が0mg KOH/gである。

(c) アミン価が5～25mg KOH/g、好ましくは8～20mg KOH/gで酸価が0mg KOH/gである。

(d) 電圧保持率が80%以上、好ましくは85%以上である。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP00/04060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G03F7/004, G02B5/20, G02B5/00, C09B67/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G03F7/004, G02B5/20, G02B5/00, C09B67/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-253820 A (Mitsubishi Chemical Corporation), 25 September, 1998 (25.09.98) (Family: none)	1-5, 7-12, 14 6, 13
X Y	JP 11-326606 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 November, 1999 (26.11.99), (Family: none)	1-5, 7-14 6
X Y	JP 10-282325 A (Mitsubishi Chemical Corporation), 23 October, 1998 (23.10.98), (Family: none)	1, 6-13 2-5, 14
Y	JP 11-149153 A (JSR Corporation), 02 June, 1999 (02.06.99) (Family: none)	1-14
Y	JP 9-304760 A (Mikuni Shikiso K.K.), 28 November, 1997 (28.11.97), (Family: none)	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 September, 2000 (19.09.00)Date of mailing of the international search report
26 September, 2000 (26.09.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/004, G02B5/20, G02B5/00, C09B67/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/004, G02B5/20, G02B5/00, C09B67/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 10-253820, A (三菱化学株式会社)、 25. 9月. 1998 (25. 09. 98)、(ファミリーなし)	1-5, 7-12, 14 6, 13
X Y	JP, 11-326606, A (富士写真フイルム株式会社)、 26. 11月. 1999 (26. 11. 99)、 (ファミリーなし)	1-5, 7-14 6
X Y	JP, 10-282325, A (三菱化学株式会社)、 23. 10月. 1998 (23. 10. 98)、 (ファミリーなし)	1, 6-13 2-5, 14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 09. 00

国際調査報告の発送日

26.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JJP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子



2M

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 11-149153, A (ジェイエスアール株式会社)、 2. 6月. 1999 (02. 06. 99)、(ファミリーなし)	1-14
Y	J P, 9-304760, A (御国色素株式会社)、 28. 11月. 1997 (28. 11. 97)、 (ファミリーなし)	1-14